

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240032

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	C E Y D			
B 0 5 D 5/12		B 8720-4D		
		8720-4D		
C 0 9 D 4/00	P D V	7921-4 J		
5/00	P N W	6904-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-30282

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月19日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72)発明者 大杉 高志

大阪府三島郡島本町百山 2 - 2

(72)発明者 丸山 耕司

大阪府茨木市見付山 2 - 1 - 6

(72)発明者 井上 健

大阪府三島郡島本町若山台 2 - 2 - 22 -
104

(54)【発明の名称】 帯電防止透明アクリル樹脂プレートの製造方法

(57)【要約】

【目的】帯電防止性及び透明性に優れると共に、機械加工性に適した帯電防止透明アクリル樹脂プレートの製造方法。

【構成】透明アクリル樹脂プレートの表面を、不活性ガス、気相状の含フッ素化合物及び酸素の混合気体を用いてプラズマ処理する第1の工程と、該アクリル樹脂プレートのプラズマ処理面上に、下記 (a) ~ (e) からなる導電性塗料組成物を塗布し塗膜を形成する第2の工程と、該塗膜に紫外線を照射して硬化させ導電層を形成する第3の工程と、該導電層をバフ研磨処理する第4の工程からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明アクリル樹脂プレートの表面を、不活性ガス、気相状の含フッ素化合物及び酸素の混合気体を用いてプラズマ処理する第1の工程と、該アクリル樹脂プレートのプラズマ処理面上に、下記(a)～(e)からなる導電性塗料組成物を塗布し塗膜を形成する第2の工程と、該塗膜に紫外線を照射して硬化させ導電層を形成する第3の工程と、該導電層をバフ研磨処理する第4の工程からなることを特徴とする帯電防止透明アクリル樹脂プレートの製造方法。

(a) 粒径0.01～0.4 μ mの酸化錫を主成分とする導電性粉末100重量部。

(b) 分子内に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物を主成分とする塗料バインダー10～100重量部。

(c) 水酸基が結合しているビニル基のモル%が、主鎖中の全ビニル基に対して20～80モル%であるアセタール樹脂1～30重量部。

(d) 光重合開始剤0.1～10重量部。

(e) 有機溶剤100～1000重量部。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は帯電防止透明アクリル樹脂プレートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体ウェハー保存容器、電子、電気部材、半導体の製造工場の床材、壁材などは、多くの場合帯電防止性を有するものが必要とされる。

【0003】一般に、合成樹脂を材料とする成形体に帯電防止性能を付与するために、例えば、カーボン粉末や金属粉末入り塗料でコーティングしたり、あるいは、カーボン粉末、カーボン繊維や金属繊維等を成形時に合成樹脂に練り混んで成形する方法が行われている。

【0004】しかしながら、上記の方法では、塗料や成形体自体の着色により透明なものが得られず、窓等の部分に使用した場合、内容物を透視することができないという問題点があった。

【0005】特に、クリーンルーム等で使用される機器カバー類には、帯電防止性に加えて、透明性、耐摩耗性、耐薬品性及び成形時の加工性等が要求される。

【0006】このような要求に対して、透明性の優れた導電性塗料として、特開昭58-91777号公報には、平均粒径0.4 μ m以下の酸化錫を主成分とする導電性微粉末をバインダー中に分散させた塗料が開示されている。しかしながら、この塗料はバインダーが熱可塑性樹脂であるため、耐摩耗性及び耐溶剤性の十分な塗膜が得られないという問題点があった。

【0007】さらに、特開昭60-60166号公報には、酸化錫を主成分とする導電性微粉末を光硬化性塗料バインダー中に含有した塗料が開示されている。この塗

料から得られた塗膜は、透明性、帯電防止性が優れているものの、耐摩耗性、耐薬品性が十分ではなかった。

【0008】また、穴開け加工等の加工性向上を目的として、分子量30万以上のアクリル樹脂プレートを用いた場合、上記塗料は塗膜の密着性が不足して、塗膜が剥離する等の問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、帯電防止性及び透明性に優れると共に、機械加工性に適した帯電防止透明アクリル樹脂プレートの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の製造方法における第1の工程では、透明アクリル樹脂プレート表面に親水性を付与するために、不活性ガス、気相状の含フッ素化合物及び酸素の混合気体を用いてプラズマ処理が行われる。

【0011】上記不活性ガスとしては、例えば、Ar、He等が挙げられ、N₂、Ne等が含まれていてもよい。

【0012】上記含フッ素化合物としては、常温で気相状あるいはプラズマ処理時の温度で気相となるのであれば、特に限定されないが、低毒性かつ不燃性のC₂F₄、C₂F₆等、あるいは不燃性かつ非腐食性のSF₆、NF₃等が挙げられる。

【0013】上記プラズマ処理に使用されるプラズマを発生させるための放電方式としては、特に限定されないが、例えば、内部電極方式による直流グロー放電及び低周波放電；内部電極方式、外部電極方式及びコイル型方式による高周波放電等が挙げられる。プラズマ処理時の圧力は、特に限定されないが、装置、生産設備、製造コスト、大面積基板の処理を考慮すると、大気圧での処理が好ましい。

【0014】本発明の製造方法における第2の工程では、前工程でプラズマ処理を行った上記樹脂プレートのプラズマ処理面上に、後述する導電性塗料組成物を塗布し塗膜を形成する。

【0015】上記塗膜を形成する方法としては、上記樹脂プレート上に導電性塗料組成物を塗布した後、熱風、赤外線等で乾燥する方法が挙げられる。

【0016】導電性塗料を塗布するには、例えば、スプレー法、ロールコーター法、バーコート法、ドクターブレード法等一般的な塗布方法が挙げられる。

【0017】上記導電性塗料組成物は、導電性粉末

(a)、塗料バインダー(b)、アセタール樹脂(c)、光重合開始剤(d)及び有機溶剤(e)からなる。

【0018】上記導電性粉末(a)は酸化錫を主成分とする。上記酸化錫中には酸化アンチモンを含有するもの

が好ましく、その含有量は多くなっても、少なくなっても塗膜の導電性が低下するので、0.1～20重量%が好ましい。

【0019】また、上記導電性粉末(a)の粒径は、小さくなると塗膜の導電性が低下し、大きくなると可視光線を散乱し塗膜の透明性が低下するので、0.01～0.4 μ mに限定される。

【0020】上記塗料バインダー(b)は、分子内に少なくとも2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物を主成分とするものである。このような(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス〔4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル〕プロパン、3-フェノキシ-2-プロパノイルアクリレート、1,6-ビス(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-ヘキシルエーテル等の2官能(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリス-(2-ヒドロキシエチル)-イソシアヌル酸エステル(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの4官能以上の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】上記以外の(メタ)アクリレート化合物としては、分子末端に(メタ)アクリロイル基を2個以上有し、分子内にウレタン結合を有するアクリル系ウレタンオリゴマーが挙げられ、該オリゴマーを用いると塗膜の耐摩耗性が一層向上する。

【0022】上記アクリル系ウレタンオリゴマーは、例えば、1分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物と、活性水素を有する(メタ)アクリレートを作物させることにより調製される。

【0023】上記1分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,5-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネ

ート、トルエン-3,5-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチルビフェニルメタン等が挙げられる。

【0024】上記活性水素を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、1,6-ビス(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-ヘキシルエーテル、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸エステル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

【0025】上記(メタ)アクリレート化合物は単独で用いられても併用されてもよく、併用される場合は、上記(メタ)アクリル系ウレタンオリゴマーが併用されるのが好ましい。

【0026】上記(メタ)アクリル系ウレタンオリゴマーの量は、多くなっても少なくなっても、塗膜の耐摩耗性が低下するので、塗料バインダー(b)中10～90重量%が好ましい。

【0027】導電性塗料組成物中、上記塗料バインダー(b)の量は、少なくなると塗膜の機械的強度が低下し、多くなると導電性粉末(a)の分散性が悪化し塗膜の透明性が低下するので、導電性粉末(a)100重量部に対して10～100重量部に限定され、好ましくは20～60重量部である。

【0028】上記アセタール樹脂(c)は、主鎖のビニル基にアセタール基が結合した部分と水酸基が結合した部分から構成され、導電性粉末(a)の分散性を向上させるために配合される。

【0029】上記アセタール樹脂(c)は、ポリビニルアルコールにアルデヒドを縮合反応させてアセタール化することにより得られるものであり、アセタール化には、酸触媒の存在下で水系媒体を用いる沈殿法や、アルコール等の溶媒を用いる溶解法等公知の方法が採用される。なお、原料としてポリ酢酸ビニルを用い、ケン化とアセタール化とを並行的に行って、ポリビニルアセタール樹脂を得ることもできる。

【0030】上記アセタール樹脂(c)において、水酸基が結合したビニル基の部分が少なくなると、前記導電性粉末(a)を分散する能力が不足して透明性が低下し、多くなると有機溶剤への溶解性が低下し塗料の作製が困難になるとともに、得られた塗膜の耐水性が低下するので、水酸基が結合しているビニル基のモル%は、主

鎖中の全ビニル基に対して20~80モル%に限定される。

【0031】また、上記アセタール樹脂(c)は、側鎖にアセチル基が含有されてもよく、その含有量は、主鎖中の全ビニル基に対するアセチル基が結合しているビニル基量として、10モル%以下が好ましい。

【0032】上記アセタール樹脂(c)の量は、少なくとも、導電性粉末(a)の分散性が悪くなって透明性が低下し、増粘効果も得られず塗工性が悪くなり、多くなると、塗膜の硬度や耐摩耗性が低下するので、導電性粉末(a)100重量部に対して、1~30重量部に限定され、好ましくは2~25重量部である。

【0033】上記光重合開始剤(d)としては、紫外線、可視光線等の活性光線により、重合を開始させる性質を有するものであればよい。

【0034】上記光重合開始剤(d)のうち、紫外線で活性化するものとしては、例えば、ソジウムメチルジチオカーバメイトサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、ジフェニルモノサルファイド、ジベンゾチアゾイルモノサルファイド及びジサルファイドなどのサルファイド類；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ヒドラゾン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンジアゾニウム等の(ジ)アゾ化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルアントラキノン、トープチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-クロロアントラキノン等の芳香族カルボニル化合物；p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、p-ジエチルアミノ安息香酸イソプロピル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル類；ベンゾイルパーオキシライド、ジ-トープチルパーオキシライド、ジクミルパーオキシライド、キュメンハイドロパーオキシライド等の過酸化物；9-フェニルアクリジン、9-p-メトキシフェニルアクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズアクリジン等のアクリジン誘導体；9,10-ジメチルベンズフェナジン、9-メチルベンズフェナジン、10-メトキシベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；6,4',4"-トリメトキシ-2,3-ジフェニルキノキサリン等のキノキサリン誘導体；2,4,5-トリフェニルイミダゾイル二量体等が挙げられる。

【0035】また、可視光線で活性化するものとしては、例えば、2-ニトロフルオレン、2,4,6-トリフェニルビリリウム四弗化ホウ素塩、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、3,3'-カルボニルビスクマリン、チオミヒラーケト

ン等が挙げられる。

【0036】本発明では、導電性粉末(a)が350nm以下の紫外線を強く吸収し、400nm以上では着色が強くなるために、光重合開始剤(e)の最大吸収波長は350~400nmの範囲にあるものが好ましい。

【0037】また、上記光重合開始剤(d)には、酸素阻害による感度の低下を防止するため、アミン化合物を併用してもよい。このようなアミン化合物としては、脂肪族アミン、芳香族アミン等不揮発性のものであれば、特に限定されない。

【0038】導電性塗料組成物中、上記光重合開始剤(d)の量は、少なくとも重合反応が進行せず、塗膜の硬度及び耐摩耗性が不十分なものとなり、多くなると塗膜の表面近傍のみで硬化が起こり、塗膜内部まで完全に硬化し難くなるので、導電性粉末(a)100重量部に対して0.1~10重量部に限定される。

【0039】上記有機溶剤(e)としては、アセタール樹脂(c)を溶解するものであれば、特に限定されず、例えば、メタノール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、混合して使用されてもよい。

【0040】導電性塗料組成物中、有機溶剤(e)の量は、多くなっても少なくなっても塗工作業が困難になると共に、導電性粉末(a)の分散性が低下するので、導電性粉末(a)100重量部に対して100~1000重量部に限定される。

【0041】上記光硬化性導電性塗料組成物には、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、表面改質剤、脱泡剤等の各種添加剤が添加されていてもよい。

【0042】上記塗料組成物は、全成分(a)~(e)を一度に加えて混合することによっても調製できるが、塗料バインダー(b)、光重合開始剤(e)等を有機溶剤(f)に加えて混合、溶解した後、アセタール樹脂(d)と導電性粉末(a)を少しずつ追加さらに混合する方がより短時間に調製可能である。

【0043】混合には、塗料の分散や配合に通常用いられる装置、例えば、サンドミル、ボールミル、アトライター、高速回転攪拌装置、三本ロール等が使用される。

【0044】本発明の製造方法における第3の工程では、前工程で得られた塗膜に紫外線を照射して硬化させ、導電層を形成する。

【0045】紫外線照射に使用される光源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。また、照射量は少なくとも塗膜の硬化が不十分となり、硬度、耐摩耗性、樹脂プレートへの密着性が低下するので、365nmの積算露光量として500mJ/cm²以上が好ましい。

【0046】上記紫外線の照射量は、少なくとも硬化

が不十分となり、多くなるとそれ以上硬化が進行せず、逆に紫外線による劣化が起こるので、 $1,000 \sim 10,000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましい。

【0047】導電層の厚さは薄くなると導電性及び耐摩耗性が低下し、厚くなると透明性が低下するので、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0048】本発明の製造方法における第4の工程では、前工程で得られた導電層をバフ研磨処理する。

【0049】上記バフ研磨処理により、導電層の透明性が向上すると共に、表面の脱落し易い微粉末が除去されるので塵の発生がなくなり、塵埃を極度に嫌う半導体の製造装置に好適に用いられる。

【0050】バフ研磨処理としては、例えば、直径30cmのウール性ポリッシャーを3000rpmで回転させる方法が挙げられる。

【0051】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。

〔導電性塗料組成物Aの調製〕ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート38重量部、ヒドロキノン0.1重量部、エチルセロソルブ350重量部、2,2-ジエチルチオキサントン1重量部及びジエチルアミノアセトフェノン1重量部をアトライターに仕込み、混合して溶解させた後、粒径 $0.02 \mu\text{m}$ の酸化アンチモン含有導電性粉末（三菱マテリアル社製「T-1」）100重量部、残存水酸基34モル%、ブチラール化度65モル%、アセチル基1モル%及び重合度1900のアセタール樹脂10重量部を混合させながら20分間かけて添加した。さらに、10時間分散させて導電性塗料組成物を調製した（以下塗料組成物Aという）。

【0052】〔導電性塗料組成物Bの調製〕粒径 $0.02 \mu\text{m}$ の酸化アンチモン含有導電性粉末（三菱マテリアル社製「T-1」）100重量部、残存水酸基33モル%、ブチラール化度40モル%、アセトアセタール化度26モル%、アセチル基1モル%及び重合度2000のアセタール樹脂17重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート34重量部、ヒドロキノン0.1重量部、エチルセロソルブ390重量部、ベンゾフェノン1重量部及びミヒラーケトン1重量部をアトライターに仕込み、24時間分散させて導電性塗料組成物を調製した（以下塗料組成物Bという）。

【0053】〔導電性塗料組成物Cの調製〕粒径 $0.02 \mu\text{m}$ の酸化アンチモン含有導電性粉末（三菱マテリアル社製「T-1」）100重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート50重量部、ヒドロキノン0.1重量部、エチルセロソルブ350重量部、ベンゾフェノン1重量部及びミヒラーケトン1重量部をアトライターに仕込み、24時間分散させて導電性塗料組成物を調製した（以下塗料組成物Cという）。

【0054】（実施例1）厚さ3mm、分子量55万のアクリル樹脂プレートをプラズマ反応容器内に入れ、H

eガスを10リットル/分、 CF_4 を0.2リットル/分、 O_2 0.2リットル/分の流量で流しながら、周波数10kHz、電圧2400V、電力200Wで60秒間印加した〔第1の工程〕。

【0055】次いで、アクリル樹脂プレートの両面に、バーコーターを用いて乾燥後の膜厚が $1.5 \mu\text{m}$ になるように塗料組成物Aを塗布し塗膜を形成した後、常温で30分間乾燥し、さらに50℃で10分間熱風乾燥させた〔第2の工程〕。

【0056】次に、この塗膜を、 120 W/cm^2 の高圧水銀ランプを用いて、高さ200mmから積算照射量が 2500 mJ/cm^2 となるように紫外線を照射して硬化させ導電層を形成した〔第3の工程〕。得られた導電層を、直径30cmのウール性ポリッシャー（3,000rpm）によりバフ仕上げした〔第4の工程〕。

【0057】（実施例2）塗料組成物Aに代えて塗料組成物Bを使用し、第1の工程の印加電圧を4000V、電力を2700Wとしたこと以外は、実施例1と同様にして、アクリル樹脂プレートの両面に導電層を形成した。

【0058】（実施例3）第1の工程の印加時間を15分間としたこと以外は、実施例1と同様にして、アクリル樹脂プレートの両面に導電層を形成した。

【0059】（比較例1）アクリル樹脂プレートにプラズマ処理をしなかったこと以外は、実施例1と同様にして、アクリル樹脂プレートの両面に導電層を形成した。

【0060】（比較例2）アクリル樹脂プレートにプラズマ処理をしなかったこと以外は、実施例2と同様にして、アクリル樹脂プレートの両面に導電層を形成した。

【0061】（比較例3）塗料組成物Aに代えて塗料組成物Cを使用し、アクリル樹脂プレートにプラズマ処理をしなかったこと以外は、実施例3と同様にして、アクリル樹脂プレートの両面に導電層を形成した。

【0062】〔光硬化性導電塗料組成物の塗膜の性能評価〕上記実施例及び比較例で得られたアクリル樹脂プレート（但し、接触角の測定は導電層のないアクリル樹脂プレート使用）につき、下記項目の性能評価を行いその結果を表1に示した。

（1）接触角

プラズマ処理した状態のアクリル樹脂プレートと水との接触角を接触角計（共和界面科学社製）により測定し、表面エネルギーの指標とした。

（2）帯電防止性

表面固有抵抗をASTM D257に準拠して測定し、帯電防止性の指標とした。

（3）透明性

ASTM D1003に準拠して全光線透過率及び曇価を測定し、透明性の指標とした。

（4）密着性

導電層上に、縦横各1mm幅の直線の切れ目を入れて1

00個の基盤目を作り、粘着テープを貼り付けた後剥離し、残存した基盤目の面積を百分率で示した。

【0063】

【表1】

		接触角 (度)	帯電防止性 (Ω)	全光線透過 率 (%)	曇 価 (%)	密着性 (%)
実 施 例	1	46.1	1×10^6	1.6	83	100
	2	43.8	2×10^6	2.3	81	100
	3	51.0	1×10^6	1.8	81	100
比 較 例	1	90.8	1×10^6	2.2	82	9
	2	90.8	2×10^6	1.9	83	14
	3	90.8	2×10^6	35.3	70	2

【0064】

【発明の効果】本発明の帯電防止透明アクリル樹脂プレートの製造方法は、上に述べた通りであり、透明性、帯電防止性に優れると共に、機械加工に適したアクリル樹

脂プレートを提供するので、この帯電防止透明アクリル樹脂プレートを半導体工場や一般のクリーンルーム用の部材として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C09D 5/00

129/14

175/16

識別記号

PPM

PFQ

PDZ

庁内整理番号

6904-4J

6904-4J

8620-4J

F I

技術表示箇所